

Catalytic steam reformation process for methanol

Patent Number: DE4420752

Publication date: 1995-09-14

Inventor(s): BENZ UWE DIPL. ING (DE); HEIL DIETMAR DIPL. ING (DE)

Applicant(s): DAIMLER BENZ AG (DE)

Requested Patent: DE4420752

Application Number: DE19944420752 19940615

Priority Number(s): DE19944420752 19940615

IPC Classification: C01B3/32

EC Classification: B01J8/02H, B01J8/04, B01J8/04B4D, B01J8/04H, B01J19/24R4, C01B3/32B, H01M8/06B2C

Equivalents:

Abstract

A process for the catalytic steam reformation of methanol. A steam/methanol mixture is supplied at a specified temperature. The process takes place in at least two steps. In at least a first step (1) the methanol is incompletely reacted at high temperature using an optimal heat transition process. In at least one later step (6) the methanol reaction is completed. Also claimed apparatus for carrying and the process.

Data supplied from the esp@cenet database - I2



⑯ Offenlegungsschrift
⑯ DE 44 20 752 A 1

⑯ Aktenzeichen: P 44 20 752.2
⑯ Anmeldetag: 15. 6. 94
⑯ Offenlegungstag: 14. 9. 95

Mit Einverständnis des Annehmers offengelegte Anmeldung gemäß § 31 Abs. 2 Ziffer 1 PatG

⑯ Anmelder:

Daimler-Benz Aktiengesellschaft, 70567 Stuttgart,
DE

⑯ Erfinder:

Heil, Dietmar, Dipl.-Ing., 88693 Deggenhausertal, DE;
Benz, Uwe, Dipl.-Ing., 88690 Uhldingen-Mühlhofen,
DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑯ Zweistufige Methanol-Reformierung

⑯ Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zur katalytischen Wasserdampfreformierung von Methanol. Erfindungsgemäß wird vorgeschlagen, den Reformierungsprozeß zweistufig durchzuführen, wobei das Methanol in der ersten Stufe in einem wärmeübergangsoptimierten Prozeß bei hoher Temperatur unvollständig umgesetzt wird und anschließend in einer nachgeschalteten Stufe eine den Methanolumsatz vervollständigende Reaktion gegebenenfalls bei niedrigerer Temperatur durchgeführt wird. Dabei können unterschiedliche, für die jeweilige Reaktion optimierte Katalysatoren eingesetzt werden. Als erste und zweite Stufe kann jeweils wahlweise ein Reformer in Plattenbauweise oder in einer Rohrbündelanordnung verwendet werden.

1
Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zur katalytischen Wasserdampfreformierung von Methanol gemäß dem Oberbegriff des Hauptantrags.

Aus dem JP-AB 63-166701 ist eine plattenförmige Vorrichtung zur Methanol-Reformierung bekannt, bei der durch die Anordnung von Platten mit dazwischenliegenden Abstandshaltern abwechselnd Reaktions- und Heizräume ausgebildet sind. Die Reaktionsräume sind mit einem Katalysatormaterial gefüllt, mit dessen Hilfe das eingelegte Methanol unter Zufuhr von Wärme reformiert wird.

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Methanol-Reformierung mit verringertem Platzbedarf zu schaffen.

Die Aufgabe wird erfundengemäß durch die kennzeichnenden Merkmale des Patentanspruchs 1 gelöst.

Durch die zweistufige Reformierung ist es möglich, einen kompakten Reaktor mit ausreichender Ausbeute bereitzustellen. In der ersten Stufe, die hinsichtlich des Wärmeeintrags optimiert ist, wird der Reaktion möglichst isotherm die notwendige Energie zugeführt. Die Ausbeute wird dann in einer zweiten Stufe, die hinsichtlich des Umsatzes optimiert ist, vervollständigt. Da die zweite Stufe auch bei etwas niedrigeren Temperaturen betrieben werden kann ist es außerdem möglich, den CO-Anteil im Reformgas zu reduzieren.

Weitere Vorteile und Ausgestaltungen gehen aus den Unteransprüchen und der Beschreibung hervor. Die Erfindung ist nachstehend anhand einer Zeichnung näher beschrieben, wobei

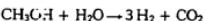
Fig. 1 den prinzipiellen Aufbau einer erfundengemäß Vorrichtung,

Fig. 2 ein Ausführungsbeispiel eines plattenförmigen Reaktors,

Fig. 3 ein weiteres Ausführungsbeispiel eines plattenförmigen Reaktors, und

Fig. 4 ein Ausführungsbeispiel für einen Rohrreaktor zeigt.

Bei der katalytischen Wasserdampfreformierung wird ein Gemisch aus Methanol und Wasserdampf unter Zufuhr von Wärme an einem geeigneten Katalysator zu Wasserstoff umgesetzt, wobei gleichzeitig Kohlendioxid entsteht:



Diese Reaktion läßt sich aufteilen in die stark endotherme Pyrolyse



und in die schwach exotherme Shift-Reaktion:



Bei mobilen Anwendungen, beispielsweise bei der Wasserdampfreformierung für Brennstoffzellen in Kraftfahrzeugen, ist es wichtig, daß die benötigte Ausbeute an Wasserstoffgas bei möglichst geringem Platzbedarf und Gewicht bereitgestellt werden kann. Da die Reaktion nur unter Wärmezufuhr abläuft, ist die Ausbeute jedoch abhängig vom Wärmeeintrag. Daher sollte der Reaktor so ausgebildet sein, daß ein optimaler Wärmeübergang von einem bereitgestellten Wärmeträgermedium auf das Reformgas und auf das Katalysatormateri-

al gewährleistet wird. Hierzu werden im allgemeinen eine Vielzahl aufwendig gestalteter Heizkanäle benötigt, so daß sich der Anteil des mit Katalysator gefüllten Volumens am Gesamtvolumen verringert. Da die Ausbeute jedoch auch von der aktiven Katalysatormenge abhängt, bedeutet dies gleichzeitig wiederum eine Verringerung der Ausbeute. Somit ist es entscheidend, die Methanolreformierung hinsichtlich dieser beiden Faktoren zu optimieren.

Fig. 1 zeigt eine zweistufige Vorrichtung zur Reformierung von Methanol, bestehend aus einem ersten Reaktor 1 und einem zweiten Reaktor 6. Dem ersten Reaktor 1 wird über eine Zuleitung 2 das Methanol/Wasserdampfgemisch zugeführt. Über eine erste Heizleitung 3 wird dem Reaktor 1 außerdem ein Wärmeträgermedium zugeführt und nach dem Durchströmen des Reaktors 1 über eine erste Abströmleitung 4 wieder abgeführt. Nach dem Durchströmen des Reaktors 1 wird das Gasgemisch, welches noch Anteile nicht umgesetzter Edukte enthält, über eine Verbindungsleitung 5 zu einem zweiten Reaktor 6 weitergeleitet. Das bei der Reformierung entstandene Produktgas, vornehmlich ein Gemisch aus Wasserstoff und Kohlendioxid, wird anschließend über eine Auslaßleitung 7 abgeleitet. Dem zweiten Reaktor 6 kann über eine zweite Heizleitung 8 ebenfalls ein Wärmeträgermedium zugeführt werden, welches anschließend über eine zweite Abströmleitung 9 wieder abgeführt wird. Prinzipiell können hierbei sowohl flüssige als auch gasförmige Wärmeträgermedien eingesetzt werden. Insbesondere die zweite Reaktionsstufe 6 kann jedoch auch elektrisch beheizt werden. Der genaue Aufbau der beiden Reaktoren 1, 6 wird weiter unten anhand der Fig. 2 bis 4 näher beschrieben.

Mit Hilfe der oben beschriebenen Anordnung wird die Reformierung des Methanol/Wasserdampfgemisches in einem zweistufigen Prozeß durchgeführt. Die erste Stufe, die im ersten Reaktor 1 abläuft, ist hinsichtlich des Wärmeübergangs zwischen dem Wärmeträgermedium und dem Katalysatormaterial beziehungsweise dem zu reformierenden Gas optimiert. Hierbei wird die Umsetzung des Methanols bei einer Temperatur von 250°–350° Celsius durchgeführt, wobei der Umsetzungsgrad in dieser ersten Stufe vorzugsweise weniger als 90% beträgt.

In der zweiten Stufe wird anschließend der Umsatz von Methanol vervollständigt. Hierzu sollte diese zweite Stufe 6 ein günstiges Verhältnis von Reaktormasse zu Katalysatormasse aufweisen. Außerdem kann die zweite Stufe 6 zur Verringerung des CO-Gehalts bei etwas niedrigeren Temperaturen und nur schwach beheizt oder adiabat betrieben werden. Für die zweite Stufe 6 wird ebenfalls ein Katalysator verwendet, wobei in den beiden Stufen 1, 6 unterschiedliche, für den jeweiligen Prozeß optimierte Katalysatoren Verwendung finden können. Es ist prinzipiell auch möglich, beide Stufe in einer gemeinsamen Anordnung zu integrieren. Die gesamte Reaktion wird unter Druck, vorzugsweise 1–15 bar, betrieben.

Für die Kombination der beiden Stufen 1, 6 gibt es drei Möglichkeiten, wobei prinzipiell die erste Stufe 1 bezüglich des Wärmeeintrags und die zweite Stufe 6 bezüglich des Umsatzes optimiert wird. Die erste Möglichkeit besteht darin, in beiden Stufen 1, 6 die Wasserdampfreformierung bei 250°–350°C durchzuführen. Weiterhin kann die zweite Stufe 6 auch bei Temperaturen von 150°–250°C betrieben werden, wobei hierbei die CO-Shift-Reaktion bevorzugt abläuft. Bei der dritten Möglichkeit wird in der ersten Stufe 1 ausschließlich

Patentansprüche

die Pyrolyse bei $250^{\circ} - 350^{\circ}\text{C}$ durchgeführt, wobei hierbei in der zweiten Stufe 6 wiederum die CO-Shift-Reaktion bei $150^{\circ} - 250^{\circ}\text{C}$ bevorzugt durchgeführt wird.

Anhand der Fig. 2 und 3 wird nun der prinzipielle Aufbau eines plattenförmigen Reaktors 16 näher beschrieben, wobei jeweils nur eine Einzelzelle dargestellt ist. Der gesamte Plattenreaktor 16 kann aus einer Vielzahl solcher Einzelzellen aufgebaut werden. Im Ausführungsbeispiel gemäß Fig. 2 besteht der Plattenreaktor 16 aus mehreren Trennplatten 10, durch welche abwechselnd Reaktionskanäle 11 und Heizkanäle 12 aufgebaut werden. Im Reaktionskanal 11, den über die Zuleitung 2 das Methanol/Wasserdampf-Gemisch zugeführt wird, ist eine Katalysatorschüttung 13 eingebracht. Zwischen den Trennplatten 10, die den Heizkanal 12 bilden, ist außerdem eine Stütz-beziehungsweise Strömungsleitstruktur 14 eingebracht. Die Heizkanäle 12 werden über die Heizleitung 3, 8 mit dem Wärmeträgermedium versorgt.

Fig. 3 zeigt ein weiteres Ausführungsbeispiel, wobei 20 gleiche Teile gegenüber Fig. 2 mit gleichen Bezeichnungen gekennzeichnet sind. Im Unterschied zu Fig. 2 wird hierbei keine Katalysatorschüttung 13 verwendet, sondern die den Reaktionskanäle 11 zugewandten Innenseiten der Trennplatten 10 mit einem geeigneten 25 Katalysatormaterial 13 beschichtet. Um die Stabilität der Vorrichtung zu gewährleisten und die Gasströmung zu verteilen ist bei dieser Anordnung auch in den Reaktionskanälen 11 eine Stütz-beziehungsweise Strömungsleitstruktur 14 eingebracht, wobei diese ebenfalls 30 mit Katalysatormaterial 13 beschichtet werden kann. Es ist hierbei auch möglich, die Stütz-beziehungsweise Strömungsleitstruktur 14 für die Heizkanäle 12 und/oder die Reaktionskanäle 11 direkt in den Trennplatten 10 zu integrieren. Anstatt die Trennplatten 10 mit Katalysatormaterial 13 zu beschichten ist es auch möglich, eine oder mehrere Katalysatormatten 13 zwischen die Trennplatten 10 einzubringen. Die Reaktionskanäle 11 werden dann entweder über separate Stützbeziehungsweise Strömungsleitstrukturen 14 gebildet oder bei 40 sparsweise durch Prägen oder Walzen direkt in die Katalysatormatten 13 eingearbeitet.

Werden beide Stufen 1, 6 als plattenförmiger Reaktor ausgebildet, so können diese zur weiteren Reduzierung des Gewichts auch zwischen gemeinsamen Endplatten 45 angeordnet werden.

Fig. 4 zeigt schließlich einen als zweite Stufe einzusetzenden Rohrreaktor 17, der als einfacher Schüttreaktor ausgeführt ist. Das zylindrische Gehäuse 18 des Rohrreaktors 17 ist an den Stirnseiten mit der Verbindungsleitung 5 und der Auslaßleitung 7 verbunden. Innerhalb des Gehäuses 18 sind mehrere parallel verlaufende Umlenkstrukturen 19, die jeweils senkrecht zur Gehäuselängsachse angeordnet sind, vorgesehen. Die Umlenksstrukturen 19 können beispielsweise durch kreisförmige 55 Platten, deren Umfänge jeweils am Gehäuse anliegen und bei denen jeweils auf gegenüberliegenden Seiten ein Kreisabschnitt ausgespart ist, gebildet werden. Dadurch ergibt sich für das Gasgemisch ein mäanderförmiger Strömungsverlauf. Zur Zufuhr von Wärmeenergie 60 kann zusätzlich eine oder mehrere Heizvorrichtungen 15, die aus einer mit Wärmeträger durchströmten Rohrwendel oder einer adäquaten elektrischen Heizung besteht, vorgesehen werden. Dieser Rohrreaktor 17 kann mit einem großen Durchmesser ausgebildet werden, so 65 daß ein günstiges Verhältnis von Reaktormasse zu Katalysatormasse erreicht wird.

1. Verfahren zur katalytischen Wasserdampfreformierung von Methanol, wobei das Wasserdampf/Methanolgemisch durch Zufuhr von Wärmeenergie an einer vorgegebenen Temperatur gehalten wird, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens zwei Reformierungsstufen (1, 6) vorgesehen sind, wobei in der zumindest einen ersten Stufe (1) das Methanol in einem wärmeübergangsoptimierten Prozeß bei höherer Temperatur unvollständig umgesetzt wird und wobei in der zumindest einen nachgeschalteten Stufe (6) eine den Methanolumsatz vervollständigende Reaktion durchgeführt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die erste Stufe (1) bei einer Temperatur von $250^{\circ} - 350^{\circ}\text{C}$ betrieben wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in der mindestens einen ersten Stufe (1) bevorzugt die pyrolytische Spaltung des Methanols durchgeführt wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in der mindestens einen zweiten Stufe (6) bevorzugt eine CO-Shiftreaktion bei einer Temperatur von $150^{\circ} - 250^{\circ}\text{C}$ durchgeführt wird.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in der ersten und zweiten Stufe (1, 6) unterschiedliche, für die jeweilige Reaktion optimierte Katalysatoren (13) verwendet werden.

6. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als erste Stufe (1) ein plattenförmiger Reformer (16) und als zweite Stufe (6) ein plattenförmiger Reformer (16) oder ein Reformer (17) in Rohr- oder Rohrbündelanordnung verwendet wird.

7. Vorrichtung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet daß als zweite Stufe (6) ein Rohreaktor (17) verwendet wird, in dessen zylindrischem Gehäuse (18) senkrecht zur Längsachse Umlenkstrukturen (19) derart angeordnet sind, daß sich ein mäanderförmiger Strömungsverlauf ergibt.

8. Vorrichtung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß als erste und zweite Stufe (1, 6) ein plattenförmiger Reformer (16) verwendet wird, wobei beide Stufen (1, 6) zwischen gemeinsamen Endplatten angeordnet sind.

9. Vorrichtung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die benötigte Wärmeenergie über ein Wärmeträgermedium oder über eine elektrische Widerstandsheizung (15) zugeführt wird.

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

Fig. 1

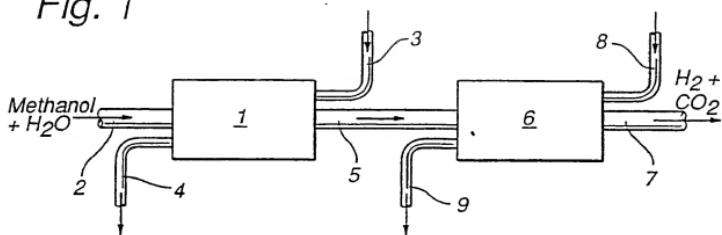


Fig. 2

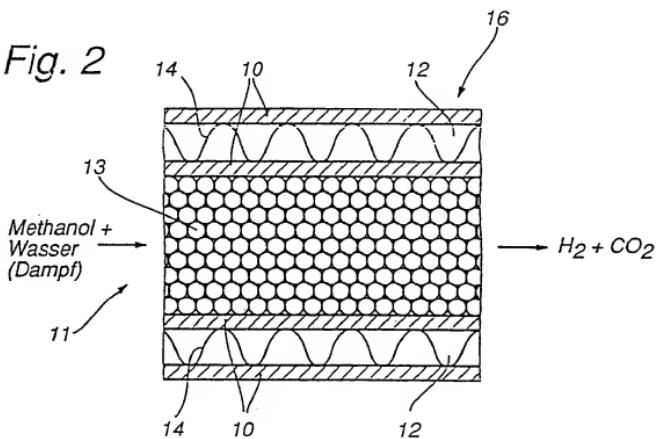


Fig. 3

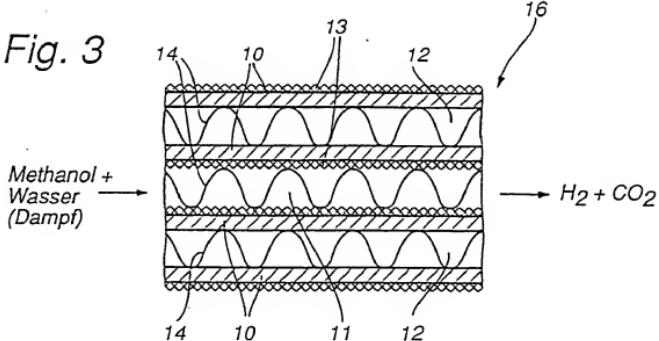


Fig. 4

